



KOREAN PATENT ABSTRACTS(KR)

Document Code: B1

(11) Publication No. 1019990225881 (44) Publication Date. 19990722

(21) Application No. 1019970008514 (22) Application Date. 19970313

(51) IPC Code:

H01G 4/12

(71) Applicant:

KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

(72) Inventor:

KIM, HYO TAE

KIM, YUN HO

PARK, JAE GWAN

(30) Priority:

(54) Title of Invention

DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITE OF TEMPERATURE COMPENSATION TYPE

(57) Abstract:

PURPOSE: A dielectric ceramic composite is provided to have various temperature compensation ranges, a fine structure without sintering and composition consisting of a metal oxide raw material.

CONSTITUTION: A dielectric ceramic composite is described wherein Zn of ZnTiO_3 is substituted for one selected from a group of Ni, Cu, Ba, Sr and mixture of Ni, Cu, Ba and Sr. The amount of Mg substituted with regard to the amount of Zn is 0.175 to 0.25. The amount of one selected from the group substituted with regard to the amount of Zn is more than zero and less than 0.15. The dielectric ceramic composite having the element has a fine structure and dielectric property without sintering at a relatively low temperature of 1050 to 1200°C.

COPYRIGHT 2001 KIPO

if display of image is failed, press.(F5)

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. 6		(11) 등록번호	10-0225881
H01G 4 / 12		(24) 등록일자	1999년 07월 22일
(21) 출원번호	10-1997-0008514	(65) 공개번호	특 1998-0073313
(22) 출원일자	1997년 03월 13일	(43) 공개일자	1998년 11월 05일
(73) 특허권자	한국과학기술연구원 박호군		
(72) 발명자	서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 김효태		
	서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 24동 3반 KIST아파트 36호 박재관		
	서울특별시 노원구 월계 3동 17번지 미성아파트 16동 1201호 김윤호		
(74) 대리인	서울특별시 노원구 공릉 2동 254번지 태릉우성아파트 6동 803호 박장원		
심사관 : 임영섭			
(54) 마이크로파용 온도보상형 유전체 세라믹 조성물			

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고주파용 유전체 자기 조성물에 관한 것으로, 특히 산화아연 및 산화티탄이 화학양론적으로 조합되는 $ZnTiO$ 중의 Zn이 Mg와, Ni, Cu, Ba, Sr 및 그들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나로 치환되는 고주파용 유전체 세라믹 조성물에 관한 것이다.

최근 무선 전화기, 휴대용 전화등 이동 통신용 기기와 위성 통신을 이용한 송수신기에 사용되는 전자 부품에는 소형화, 경량화 및 이용 주파수의 고주파화가 요구되고 있다. 이에 따라 고주파 대응 부품도 기존의 bulk형에서 표면 실장이 가능한 적층형 및 복합형으로 개발되어 대체해 나가고 있다.

일반적으로 세라믹 유전체는 전기 회로에서 여러가지 기능의 목적으로 사용되고 있는 바, 예를 들면 바이패싱(bypassing), 정합(coupling) 및 여파(filtering)등이다. 그중에서 특히 온도 보상용 세라믹 유전체는 정합(coupling)회로, 대역 여파기(filters) 및 공진기(resonators)등의 고주파용 소자의 제조에 주로 사용된다.

이러한 목적에 사용되기 위한 주요 전기적 특성으로는 높은 유전 상수(dielectric constant : ϵ_r), 낮은 유전 손실(dielectric loss : $\tan \delta$) 혹은 높은 품질 계수(quality factor : Q), 낮은 정전 용량의 온도 계수(temperature

coefficient of capacitance : TCC)와 공진 주파수의 온도 계수(temperature coefficient of resonant frequency : τ_f)이며, 그 외에 높은 절연 저항과 기계적 강도, 낮은 열팽창 계수 등이 요구된다. 실용상에서 고주파 신호의 동기(timing)나 동조(tuning)와 같은 고주파용 회로에 무엇보다도 중요한 유전체의 특성 요소는 높은 품질 계수와 정전 용량 및 공진 주파수의 안정성이다. 특히 튜닝(tuning)회로에서 회로의 공진주파수는 온도, 습도, 전압 및 전류의 변화와 같은 회로 주변환경(circuit environment)에 대해 매우 안정해야하고 필요한 경우 이에 대한 대응 또는 보상(compensation)이 수반되어야 한다.

종래의 고주파용 유전체 조성인 바륨 티타나이트계(BaTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, $\text{BaTi}_{15}\text{O}_{31}$), 모디화이드 마그네슘 티타나이트계[(Mg,Ca) TiO_3], ZST계 [(Zr,Sn) TiO_3], 바륨 복합 페로브스카이트계 [$\text{Ba}(\text{Zr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$], (Ca,Sr,Ba) ZrO_3 계, (Ca,Sr)[(Li,Nb) TiO_3]계 등은 소결 온도가 적어도 1300~1600℃의 고온이며, 더군다나 소결 조제(sintering aids)를 첨가하지 않고는 소자로서 사용될 수 있는 충분한 기계적 강도와 유전 특성을 가진 치밀한 소결체를 얻기 어렵다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

따라서, 상기의 문제점에 착안하여 안출한 본 발명의 목적은 첫째 1050~1150℃의 비교적 낮은 온도에서 소결되고, 둘째 소결조제 없이도 치밀한 미세구조와 우수한 유전특성을 가지며, 셋째 다양한 온도보상 범위를 갖고, 넷째 비교적 값싼 금속산화물 원료만으로 구성된 조성을 갖는 온도 보상용 마이크로파 유전체 조성을 제공함에 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 산화아연 및 산화티탄이 화학양론적으로 조합되는 ZnTiO_3 중의 Zn이 Zn양 1에 대하여 0.175 내지 0.25의 양으로 Mg와, Zn 양 1에 대하여 0 보다 크고 0.15 이하의 양으로 Ni, Cu, Ba, Sr 및 그들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나로 치환되는 고주파용 유전체 세라믹 조성물을 제공한다.

본 발명은 1mol의 산화아연(ZnO)과 1mol의 산화티탄(TiO_2)을 조합한 티탄산아연(ZnTiO_3)을 기본조성으로하고, 에이-사이트(A-site)의 아연(Zn)을 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 니켈(Ni) 또는 이들의 조합으로 치환한 조성으로, 이하에서는 본 발명에 의한 마이크로파 유전체 세라믹의 조성을 실시예를 참조하여 보다 상세하게 설명하고자 한다.

이러한 본 발명의 제조방법을 설명한다. 출발물질로 시약급(순도 99.9%이상)의 산화아연(zinc oxide; ZnO)과 산화티탄(titanium dioxide; TiO_2), 산화마그네슘(MgO), 산화니켈(NiO), 바륨카보네이트(BaCO_3), 칼슘카보네이트(CaCO_3), 스트론튬 카보네이트(SrCO_3)를 사용하였다. 각각의 산화물 및 카보네이트 분말을 칭량한 다음 탈이온수(deionized water)와 지르코니아 볼(zirconia ball)을 써서 24시간 동안 습식분쇄를 하였다. 건조한 분말에 2wt%의 PVA바인더 수용액을 섞어 100mesh의 체(sieve)로 거른 다음, 98 MPa의 압력으로 일축 가압 성형하여 디스크(disk)형 시편을 만들었다. 제조된 시편을 1050~1200℃에서 각각 4시간씩 대기 분위기에서 300℃/hr의 승온율을 소성하였다.

이와 같이 제조된 세라믹 유전체를 마이크로파 주파수 영역에서의 유전특성을 조사하기 위해 HP-8720C network analyzer를 사용하여 측정하였으며, 유전상수는 Hakki-Coleman의 유전체 공진기(dielectric rod resonator)법으로 측정하여 π 공진모드의 공진주파수에서의 값을 계산하여 구하였다. 품질계수와 온도계수(τ_f)는 투과형 공동공진기(transmission open cavity)법으로 측정하였다.

이러한 마이크로파 유전특성에 의한 본 발명의 각 소결온도에 따른 유전상수와 품질 계수 및 온도계수를 아래의 표 1~7에 나타내었다.

[표 1]

실시예인 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{TiO}_5$, $M = \text{Ni}$, $x = 0.175$, $y = 0 \sim 0.15$ 조성의 마이크로파 유전특성(@10GHz)

소결온도 (℃)	y (mol)	유전상수 (ϵ_r)	품질계수 $Q \times f_r$ (GHz)	온도계수 (τ_f :ppm/℃)
1050	0.00	22.44	12300	-31
	0.01	23.52	87700	-23
	0.03	23.90	77300	-19
	0.06	24.46	56000	-11
	0.10	25.82	39000	-5
	0.15	26.82	2800*	+7
1100	0.00	24.21	77800	-45
	0.01	24.34	74300	-40
	0.03	25.38	64500	-25
	0.06	26.68	51600	+7
	0.10	27.92	47700	+32
	0.15	29.41	47400	+65
1150	0.00	25.04	55400	-30
	0.01	25.30	51600	-35
	0.03	26.79	42600	-3
	0.06	28.39	33200	+33
	0.10	3.56	25100	+64
	0.15	31.24	38000	+82
1200	0.00	28.00	24900+	+36
	0.01	29.45	23700+	+50
	0.03	30.29	22500+	+56
	0.06	30.21	20900+	+57
	0.10	30.87	33900	+58
	0.15	31.04	31100	+79

참조 : * 미소결(undersintered), 미세균열(microcrack)발생

[표 2]

실시예인 $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$, $M = Ni$, $x = 0.20$, $y = 0 \sim 0.15$ 조성의 마이크로파 유
전특성(@10GHz)

소결온도 (°C)	y (mol)	유전상수 (ϵ_r)	품질계수 $Q \times f_0$ (GHz)	온도계수 (ϵ_r :ppm/°C)
1050	0.00	22.72	117200	-80
	0.01	22.14	64100	-90
	0.03	22.88	88100	-60
	0.06	23.97	68400	-27
	0.10	24.65	55900	0
	0.15	26.07	47200	+27
1100	0.00	23.61	84300	-60
	0.01	23.77	78800	-56
	0.03	24.26	80400	-36
	0.06	25.37	53200	-17
	0.10	26.50	53300	+10
	0.15	27.79	50100	+34
1150	0.00	24.64	71400	-61
	0.01	24.36	57100	-46
	0.03	25.18	64700	-35
	0.06	26.36	47900	-13
	0.10	27.48	50600	+16
	0.15	28.62	47700	+45
1200	0.00	22.64	53500	-45
	0.01	22.06	51200	-45
	0.03	21.51	50700	-68
	0.06	22.48	52900	-35
	0.10	25.57	48700	+16
	0.15	27.96	48300	+43

[H 3]

실시예인 $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$, $M = Ni$, $x = 0.225$, $y = 0 \sim 0.15$ 조성의 마이크로파 유
전특성(@10GHz)

소결온도 (°C)	y (mol)	유전상수 (ϵ_r)	품질계수 $Q \times f_0$ (GHz)	온도계수 (ϵ_r :ppm/°C)
1050	0.00	21.93	125600	-86
	0.01	22.29	113900	-76
	0.03	22.30	94900	-64
	0.06	23.06	76500	-40
	0.10	23.76	59000	-15
	0.15	24.44	37400	+16
1100	0.00	22.33	135600	-80
	0.01	23.42	98200	-66
	0.03	23.67	87600	-52
	0.06	24.50	74500	-38
	0.10	25.10	61100	-7
	0.15	26.38	55100	+15
1150	0.00	23.51	91600	-55
	0.01	23.78	82100	-53
	0.03	24.27	72500	-47
	0.06	25.46	58800	-32
	0.10	26.30	49900	-5
	0.15	26.38	48700	+28
1200	0.00	21.17	39800+	-55
	0.01	21.38	39900+	-57
	0.03	20.84	38400+	-61
	0.06	20.61	39800+	-65
	0.10	20.93	40100	-65
	0.15	20.33	47500	-59

참조 : 미세균열(microcrack)발생

[표 4]

실시예인 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{TiO}_3$, $M = \text{Ni}$, $x = 0.25$, $y = 0 \sim 0.15$ 조성의 마이크로파 유
전특성($\theta 10\text{GHz}$)

소결온도 ($^{\circ}\text{C}$)	y (mol)	유전상수 (ϵ_r)	품질계수 $Q \times f_0$ (GHz)	온도계수 (τ_f ppm/ $^{\circ}\text{C}$)
1050	0.00	21.83	120100	-86
	0.01	21.80	100400	-90
	0.03	21.53	14200*	-72
	0.06	22.38	26200*	-50
	0.10	23.46	15000*	-36
	0.15	23.80	4100*	-16
1100	0.00	21.71	128900	-78
	0.01	22.30	116800	-76
	0.03	22.69	98400	-68
	0.06	23.41	77100	-48
	0.10	24.83	62200	-25
	0.15	25.33	52900	0
1150	0.00	22.17	104300	-75
	0.01	23.32	88600	-62
	0.03	24.00	78700	-54
	0.06	24.21	68300	-40
	0.10	25.33	54200	-15
	0.15	25.95	50800	+4
1200	0.00	21.19	39800*	-69
	0.01	21.04	47000*	-62
	0.03	21.00	41800*	-61
	0.06	20.49	46100*	-58
	0.10	20.34	50500	-55
	0.15	20.93	52700	-60

참조 : * 미소결(undersintered), 미세균열(microcrack)발생

[표 5]

실시예인 $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$, $M = Ni$, $x = 0.25$, $y = 0 \sim 0.15$ 조성의 마이크로파 유

전특성(@10GHz)

소결온도 (℃)	y (mol)	유전상수 (ϵ_r)	품질계수 $Q \times f_0$ (GHz)	온도계수 (τ_f ppm/℃)
1050	0.00	21.85	124200	-27
	0.01	21.22	66200	-68
	0.03	22.47	45500	-41
	0.06	23.94	32800	-35
	0.10	26.75	18400+	0
	0.15	30.28	12200+	+45
1100	0.00	22.73	126500	-64
	0.01	22.93	87300	-62
	0.03	23.80	44600	-37
	0.06	25.83	47600	-18
	0.10	29.08	36200	+17
	0.15	33.19	32800	+71
1150	0.00	22.96	93900	-65
	0.01	23.33	90600	-70
	0.03	24.88	27000	-66
	0.06	26.53	38100	-8
	0.10	29.64	36400	+21
	0.15	33.74	36000	+76
1200	0.00	20.98	39600+	-52
	0.01	22.56	43000+	-47
	0.03	25.26	52300+	-34
	0.06	27.40	38700+	0
	0.10	30.19	36900+	+21
	0.15	34.15	32900+	+60

참조 : * 미소결(undersintered), 미세균열(microcrack)발생

[표 6]

실시예인 $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$, $M = Ba$, $x = 0.25$, $y = 0 \sim 0.15$ 조성의 마이크로파 유

전특성(@10GHz)

소결온도 (℃)	y (mol)	유전상수 (ϵ_r)	품질계수 $Q \times f_0$ (GHz)	온도계수 (τ_f ppm/℃)
1050	0.01	21.29	6900+	-63
	0.03	21.60	5100+	-66
	0.06	21.09	2300+	-62
	0.10	20.89	1800+	-52
	0.15	17.71	-	-31
1100	0.01	23.27	74600	-56
	0.03	23.93	69200	-51
	0.06	23.85	50200	-61
	0.10	23.96	51600	-54
	0.15	23.84	36900	-35
1150	0.01	24.08	64900	-54
	0.03	24.38	36800	-46
	0.06	25.23	22200	-34
	0.10	26.04	15500+	-20
	0.15	25.66	44500	-41
1200	0.01	22.18	27800+	-45
	0.03	23.97	30300+	-43
	0.06	25.30	22500+	-27
	0.10	26.20	14400+	-15
	0.15	27.70	4800+	-7

참조 : * 미소결(undersintered), 미세균열(michrocrack)발생, - 측정불가

[표 7]

실시예인 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{TiO}_3$, $M = \text{Sr}$, $x = 0.25$, $y = 0 \sim 0.15$ 조성의 마이크로파 유전특성(@10GHz)

소결온도 (°C)	y (mol)	유전상수 (ϵ_r)	품질계수 $Q \times f_r$ (GHz)	온도계수 (τ_f :ppm/°C)
1050	0.01	21.59	5100*	-56
	0.03	22.69	1700*	-28
	0.06	23.27	1400*	+29
	0.10	23.41	--	+83
	0.15	25.66	--	-200
1100	0.01	23.56	70200	-42
	0.03	23.81	68400	-60
	0.06	24.10	48100	-53
	0.10	24.03	52400	-55
	0.15	23.84	37600	-40
1150	0.01	24.07	65000	-48
	0.03	26.20	36400	-25
	0.06	28.57	28000	+16
	0.10	32.25	19600	+70
	0.15	38.10	14200	+182
1200	0.01	22.60	25800+	-41
	0.03	24.78	36200+	-27
	0.06	29.16	24200+	+14
	0.10	33.09	19200+	+75
	0.15	38.43	14200+	+168

참조 : * 미소결(undersintered), 미세균열(michrocrack)발생, - 측정불가

발명의 효과

본 발명에 따른 고주파용 유전체 세라믹 조성물은 비교적 낮은 온도인 1050 내지 1200°C에서 소결 조제 없이 치밀한 미세 구조 및 유전 특성을 가지고 그 주요 유전 특성으로는 유전율이 20.49 내지 38.75, 품질 계수가 1,260 내지 13,070(@ 10GHz), $Q \times f = 135,560 \sim 11,300$ [GHz] 및 공진 주파수의 온도 계수가 +200~-90ppr/°C이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 산화아연 및 산화티탄이 화학양론적으로 조합되는 ZnTiO_3 중의 Zn을 Ni, Cu, Ba, Sr 및 그들의 조합으로 구성되어는 균으로부터 선택되는 어느 하나로 치환한 것을 특징으로 하는 마이크로파용 온도보상형 유전체 세라믹 조성물.

청구항 2. 제1항에 있어서, 상기 Zn 양 1에 대하여, 치환되는 상기 Mg의 양이 0.175 내지 0.25인 것을 특징으로 하는 마이크로파용 온도보상형 유전체 세라믹 조성물.

청구항 3. 제1항에 있어서, 상기 Zn 양 1에 대하여, 치환되는 상기 균으로부터 선택되는 하나의 양이 0 보다 크고 0.15 이하인 것을 특징으로 하는 마이크로파용 온도보상형 유전체 세라믹 조성물.

